环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.12
第40卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第12期
2019年12月15日

目 次(卷终)

研究报告

京津冀秋冬季 $PM_{2.5}$ 污染概况和预报结果评估 …… 朱媛媛,高愈霄,刘冰,王晓彦,朱莉莉,许荣,汪巍,丁俊男,李健军,段小丽(5191)
2016~2017年采暖期华北平原东部 $PM_{2.5}$ 组分特征及来源解析 …… 张逸琴,王杰,高健,徐仲均,车飞,马彤,杨艳,刘素,闫璐璐(5202)
霾不同发展阶段下污染气体和水溶性离子变化特征分析 …… 王振彬,刘安康,卢文,杨晓旻,王红磊,陈魁,夏丽(5213)
上海郊区家庭妇女 $PM_{2.5}$ 重金属组分暴露水平、来源与健康风险 …… 罗燃燃,戴海夏,张蕴晖,乔利平,马英歌,周敏,夏斌,朱清扬,赵迎亚,黄成(5224)
固定污染源可凝结颗粒物测量方法 …… 蒋靖坤,邓建国,王刚,张莹,李妍菁,段雷,郝吉明(5234)
家具企业挥发性有机物排放特征及其环境影响 …… 张嘉妮,曾春玲,刘锐源,姚懿娟,柯云婷,范丽雅,叶代启(5240)
抗生素企业 VOCs 排放清单及影响范围模拟 …… 竹涛,吕怡蓉,边文璟,牛文凤,袁前程,段二红,于洋,林军(5250)
新乡市机动车排放对道路灰尘中重金属与多环芳烃污染的影响 …… 李琦路,吴锦涛,张颖,孙玉静,乔泓钦,张子祎,裴梦园,张孟琼,任明浩(5258)
成都市道路积尘中全氟化合物的污染特征及暴露风险评估 …… 方淑红,朱和祥,叶芝祥,印红玲,孙静(5265)
祁连山北坡中段降水稳定同位素特征及水汽来源分析 …… 张百娟,李宗省,王昱,李永格,吕越敏,袁瑞丰,桂娟(5272)
长江南京段水源水中抗生素的赋存特征与风险评估 …… 封梦娟,张芹,宋宁慧,卜元卿,杨正标,刘艳华,郭瑞昕,陈建秋,张圣虎(5286)
夏秋季混凝剂对复合锰氧化膜去除地表水中氨氮和锰的影响 …… 程丽杰,黄廷林,程亚,张莎莎,阮昭意,卢磊(5294)
浙江省H市供水系统消毒副产物及其健康风险评价 …… 刘俊萍,于建全,李青松,马晓雁,杨玉龙,贾佳(5302)
三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征 …… 陈昭宇,李思悦(5309)
川西高原河流水体 CDOM 的光化学降解特性 …… 刘堰杨,孙辉,刘琛,王小沁(5318)
三峡库区典型紫色土小流域径流及氮磷流失特征 …… 曹瑞霞,刘京,邓开开,先宇,王伟,方芳,欧阳文娟,郭劲松(5330)
九龙江流域河流磷输出对土地利用模式及水文状况的响应 …… 黄亚玲,唐莉,黄金良,肖才荣(5340)
不同尺度土地利用方式对鄱阳湖湿地水质的影响 …… 方娜,刘玲玲,游清徽,田娜,吴燕平,阳文静(5348)
太湖草藻型湖区磷赋存特征及其环境意义 …… 耿雪,文帅龙,孙培荣,徐楚天,李大鹏,黄勇(5358)
太湖竺山湾沉积物碳氮磷分布特征与污染评价 …… 方家琪,祁闯,张新厚,韩睿明,黄和笑,王卓森,王国祥(5367)
降雨强度对洱海流域凤羽河氮磷排放的影响 …… 李晓虹,雷秋良,周脚根,张亦涛,李影,胡万里,武淑霞,翟丽梅,王洪媛,刘宏斌(5375)
外源 Ca^{2+} 和 K^{+} 作用下河口区碱蓬水质净化效果和耐盐碱提高机制 …… 吴丹,孙萍,陈广琳,陈友媛,彭昌盛(5384)
泽泻(*Alisma orientale*)对全氟化合物的吸收和传输特征-浓度的影响 …… 王团团,李贝贝,王赛,华佩,陈军,应光国(5394)
复合人工湿地中反硝化除磷作用的发生及其稳定性 …… 刘冰,郑煜铭,李清飞,赵承美,魏巍,张凯(5401)
锆、镧和镧锆改性沸石添加控制底泥磷释放的对比 …… 刘婷,赵钰颖,林建伟,詹艳慧,秦琴(5411)
生物炭结构性质对氨氮的吸附特性影响 …… 陈梅,王芳,张德俐,易维明(5421)
溶解氧对悬浮与附着生长系统短程硝化反应的影响机制 …… 王嗣禹,刘灵婕,王芬,季民(5430)
间歇恒定/梯度曝气对 SNAD 工艺启动的影响 …… 李冬,刘志诚,徐贵达,李帅,张杰(5438)
共基质模式下铁盐脱氮反应器的运行性能及微生物学特征 …… 王茹,刘梦瑜,刘冰茵,赵治国,袁林江(5446)
阶梯曝气对城市污水好氧颗粒污泥系统的影响 …… 李冬,魏子清,劳会妹,李帅,张杰(5456)
酵母菌降解胞外聚合物提升剩余活性污泥的脱水性能 …… 俞心怡,向金豪,刘英,龚天翼,张彬辉,吕文洲(5465)
基于 GEE 的1998~2018年京津冀土地利用变化对生态系统服务价值的影响 …… 娄佩卿,付波霖,林星辰,闭璐,马瑞雪,唐廷元(5473)
基于 MDS 与 TOPSIS 模型的滨海滩涂围垦区土壤质量评价 …… 解雪峰,濮励杰,朱明,吴涛,许艳(5484)
淹水增加对闽江河口淡水潮汐湿地孔隙水地球化学特征及 CO_2 和 CH_4 排放通量的影响 …… 李敬,黄佳芳,罗敏,刘育秀,谭季,朱爱菊,王声钰,仝川(5493)
养殖塘 CH_4 排放特征及其影响因素 …… 王娇,肖薇,张秀芳,张弥,张文庆,刘强,陈争,董保华,李旭辉(5503)
施肥对高粱地土壤呼吸及其温度敏感性的影响 …… 严俊霞,张媛,焦晓燕(5515)
高硒高镉区土地安全区划方法 …… 王锐,侯宛苓,李雨潼,余涛,陈娟(5524)
不同配比复合材料对农田镉污染土壤的修复效果 …… 陈树兰,许晨阳,耿增超,王强,祝乐,龚园,拓卫卫(5531)
水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制 …… 吴秋梅,刘刚,王慧峰,胡文友,黄标(5540)
狮子山矿区不同土地利用类型对土壤微生物群落多样性的影响 …… 黄健,朱旭炎,陆金,孙雨,赵兴青(5550)
林地转型耕地对东北丘陵区白浆土 *cbbL* 细菌群落丰度和结构的影响 …… 王蕊,吴宪,李刚,修伟明,王丽丽,张贵龙(5561)

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

粤港澳大湾区污染场地土壤风险管控制度体系建设与思考 …… 常春英,董敏刚,邓一荣,肖荣波,刘丽丽(5570)
粤港澳大湾区土壤污染问题计量及可视化分析 …… 张宁,张盛,杨海超,张建通(5581)
城市生活垃圾填埋场的物质存量特征及其环境影响:以粤港澳大湾区为例 …… 马仕君,周传斌,杨光,赵志岚,刘懿颉(5593)
粤港澳大湾区丘陵地带某电镀场地重金属污染特征与迁移规律分析 …… 侯文隽,龚星,詹泽波,刘锋,黄子航,杨立宏,林晓琛(5604)
粤港澳大湾区典型化工场地苯系物污染特征及迁移规律 …… 邓一荣,陆海建,董敏刚,程洲,庄长伟,肖荣波,钟音,彭平安(5615)
针铁矿-富里酸复合材料对铅镉污染土壤的钝化修复性能 …… 刘千钧,李想,周阳媚,唐杰鹏,林亲铁,姚琨(5623)
广东大宝山矿区土壤植物体系重金属迁移过程及风险评价 …… 陈洁宜,刘广波,崔金立,肖唐付(5629)
Hydrus-1D 模型在推导基于保护地下水的土壤风险控制值中的应用 …… 林挺,罗飞,朱艳,杨坤,郗秀平(5640)
《环境科学》第40卷(2019年)总目录 …… (5649)
《环境科学》征订启事(5233) 《环境科学》征稿简则(5285) 信息(5357, 5420, 5429)

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第 40 卷 第 12 期 2019 年 12 月
Vol. 40, No. 12 Dec., 2019

水铝钙石对不同镉污染农田重金属的钝化效果及机制

吴秋梅[1,2],刘刚[1*],王慧峰[2],胡文友[2*],黄标[2]
(1. 南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心,南京 210044; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室,南京 210008)

摘要: 水铝钙石 (Ca-Al-LDHs)是一种新型的层状复合金属氢氧化物,具有较大的比表面积、良好的阴离子交换性能和高稳定性的优点. 本研究选择高 Cd 污染农田、中 Cd 污染农田和低 Cd 污染农田 3 种不同 Cd 污染水平的自然农田土壤 作为研究对象. 通过室内钝化实验,探讨水铝钙石对 3 种 Cd 污染农田土壤 Cd、Pb、Zn 有效态的变化规律以及形态转换的影响,进一步采用 X 射线衍射仪 (XRD)和傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)初步探讨其钝化机制. 结果表明,在高中低这 3 种 Cd 污染土壤中,水铝钙石均能够增加土壤 pH,降低 Cd、Pb 和 Zn 的有效态含量,其中 Cd 有效态含量最大降幅分别为 97.7%、96.3% 和 91.8%. 水铝钙石促使高 Cd 污染土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的可交换态转化成活性低的碳酸盐结合态、铁锰氧化态和残渣态,高 Cd 污染土壤的钝化效果优于中低污染土壤. 水铝钙石的吸附作用、层间离子交换作用以及表面羟基和羧基等活性官能团的配位反应,在很大程度上降低了土壤重金属的生物有效性. 因此,水铝钙石可有效应用于 Cd、Pb、Zn 等重金属污染农田的钝化修复.

关键词: 水铝钙石; 农田土壤; 重金属污染; 钝化机制; 土壤修复
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)12-5540-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201906079

Hydrocalumite Passivation Effect and Mechanism on Heavy Metals in Different Cd-Contaminated Farmland Soils

WU Qiu-mei[1,2], LIU Gang[1*], WANG Hui-feng[2], HU Wen-you[2*], HUANG Biao[2]
(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAEET), Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: Hydrocalumite (Ca-Al-LDHs) is a new type of layered composite metal hydroxide that has a large specific surface area, high anion exchange performance, and high stability. This study focuses on the application of hydrocalumite to remediate different Cd-contaminated farmland soils. These were collected from the Lanping County in the Yunnan Province (highly polluted), Kunshan City in the Jiangsu Province (medium polluted), and Nanjing City in the Jiangsu Province (lowly polluted). Changes in the available Cd, Pb, Zn, and the morphological transformations of these heavy metals in the three soils were investigated through a passivation experiment; moreover, the immobilization mechanism of hydrocalumite was explored by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results showed that hydrocalumite could increase the soil pH and reduce the content of available Cd, Pb, and Zn: the maximum reduction in the available Cd reached 97.7%, 96.3%, and 91.8% in each of the three polluted soils, respectively. The easily exchangeable heavy metals were converted into carbonates, as well as into Fe-Mn oxide organic and residual forms following the addition of hydrocalumite: the passivation effect was more evident in the highly Cd-polluted soil than in the low and medium Cd-polluted soils. Since hydrocalumite possess several adsorption sites, the presence of carbonate impurities and reactive groups (e.g., hydroxyl and carboxyl groups) easily coordinated with Cd, Pb, and Zn can lead to a considerable reduction of heavy metal availability in the soils. Therefore, we conclude that hydrocalumite can be effectively applied to the remediation of farmland soils characterized by different Cd pollution levels.

Key words: hydrocalumite; farmland soil; heavy metals pollution; passivation mechanism; soil remediation

近年来,快速工业化、城镇化和高强度农业利用等人为活动,导致我国部分区域土壤重金属超标或污染,对土壤环境质量、农产品安全乃至人体健康产生一定的不利影响. 2014 年全国土壤污染调查公报[1]显示,我国耕地点位超标率达到 19.4%,其中以重金属等无机污染为主,不同类型的重金属中 Cd 的超标比例最高. 此外,我国土壤污染具有区域差异性[2],其中长三角区域土壤问题较为突出,西南地区土壤重金属超标范围较大. 因此,分区治理重金属污染农田,降低土壤中重金属的生物有效性,生产出重金属含量不超标的安全农产品是符合我国当前实际情况的主要治理方法之一[3].

目前,重金属污染农田的治理机制主要分为两种:一是改变土壤中重金属的存在形态,将其固定从而降低其生物可利用性;二是去除土壤中的重金属,降低其总浓度以接近背景值[4,5]. 通常向土壤添加

收稿日期: 2019-06-10; **修订日期**: 2019-07-28
基金项目: 国家自然科学基金项目(41877512);国家科技支撑计划项目(2015BAD05B04);甘肃省临泽县凹凸棒石产业发展开放课题项目(LZKFKT-1906)
作者简介: 吴秋梅(1992~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为农田土壤评价与修复技术, E-mail: wqmjunia@126.com
* 通信作者, E-mail: liugang650104@sina.com; wyhu@issas.ac.cn

化学试剂或功能材料，改变土壤理化性质以改变土壤中重金属的赋存形态. 国内外一些学者常用有机质[6,7]、石灰[8]、氧化镁、磷硅酸盐[9,10]和膨润土[11]等材料对重金属污染土壤进行原位钝化修复. 钝化材料进入土壤使重金属发生氧化还原、沉淀、离子交换和吸附等一系列化学反应，降低重金属在土壤环境中的可迁移性及生物有效性[12,14]. 但有研究发现，添加石灰和粉煤灰等钝化剂可能引起土壤过度石灰化，在一定程度上影响了土壤微生物的生存环境从而导致农作物减产[15]. 因此，在推动农田土壤污染绿色可持续修复的过程中，应统筹兼顾环境、社会和经济等因素[16]. 随着土壤 Cd 污染的加剧，新型钝化剂对各重金属元素的钝化研究也逐渐增多[17]，环境友好型的高效修复材料成本低廉、修复效率高和实施简便，具有广阔的市场前景. 其中的巯基-蒙脱石复合材料[18]，在不同 Cd 污染水平土壤修复中增加了土壤的胶体总量，疏基配位重金属吸附作用显著降低了小白菜对土壤 Cd 的吸收，并且能够减少土壤中活性态 Cd 的含量，具有很好的后效作用. 凹凸棒石及其改性材料通过表面羟基与 Cd^{2+} 发生配位反应来降低土壤中有效态及生菜可食部分的 Cd 含量[19]，但该研究只分析了凹凸棒对 Cd 离子的吸附性能，而未探讨其他重金属离子以及复合重金属离子的修复效果.

在众多新型钝化材料中，水铝钙石因具有独特的层状结构和可调变孔道等特性，在合成高分子材料、热稳定剂、环境保护及污水治理等方面得到广泛应用[20]. 水铝钙石类阴离子黏土对阳离子的结合顺序为[21]：$Mg^{2+} < Mn^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < Zn^{2+}$. 贾云生等[22]把 Ca-Al 类水滑石作为含磷污水吸附剂，可将污水中磷浓度降低到极低水平，但 CO_3^{2-} 和 OH^- 的存在会大大降低磷酸根的吸附率. 还有研究表明[23]，在含有磷酸根的水溶液中，水铝钙石在处理金属阳离子和磷酸根离子时同样具有很大的潜力，只是重金属的去除机制有所不同. Ca-Fe-NO_3^- 类水铝钙石，通过离子交换将不同形式的 P 固定在层间. 在酸性条件下，水铝钙石释放磷酸根离子，不仅为土壤提供了 P 元素，又综合了土壤中的酸性物质，特别适用于酸性土壤耕作区[24]，但还未直接应用于土壤修复研究；在共沉淀和离子交换两种方法下得到的水铝钙石对 Cd^{2+} 吸附效果的研究表明[25]，其层状结构完整、结晶度好，层间存在明显的 EDDS（具有一定空间结构的螯合剂）和羧酸振动峰，能固定流动相中的镉离子，降低其生物可利用性. 但大多水铝钙石的研究仍局限于水污染治理和特殊条件下的实验室研究阶段，并且在农田自然污染土壤修复方面的研究鲜见报道.

因此，本研究采用一种新型的层状复合金属氢氧化物（具有较大的比表面积，良好的阴离子交换性能和较高的稳定性）水铝钙石（Ca-Al-LDHs）作为钝化材料，通过室内钝化实验分析水铝钙石对 3 个不同区域、不同 Cd 污染水平农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的钝化修复效果，并利用 X 射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱进行表征实验，初步探讨水铝钙石对重金属污染土壤的钝化机制，以期为农田土壤重金属污染的钝化修复提供一定的理论支持和科学依据.

1　材料与方法

1.1　研究区概况

本研究采集 3 个不同区域、不同 Cd 污染水平的典型农田自然土壤为研究对象，开展水铝钙石对农田重金属的钝化效果及机制研究. 云南兰坪某铅锌矿区位于我国滇西北地区，是典型的矿业区域，土壤类型以潮土为主[26]，其农田土壤受到铅锌矿区的影响，土壤中 Cd、Pb 和 Zn 等重金属浓度较高；江苏昆山某地农田，受快速工业化和城镇化的影响，土壤逐渐从脱潜型水稻土演变成以潴育型水稻土为主[27]；江苏南京沿江某蔬菜基地，地处南京市北郊，土壤类型以水稻土和灰潮土为主[28].

通过五点法采集不同研究区的土壤样品，分析其土壤基本性质及重金属全量. 根据分析结果，按 3 个地区土壤 Cd 污染浓度，结合 pH、有机质等特征，将云南兰坪、江苏昆山、江苏南京这 3 个地方的土壤划分为高、中、低 Cd 污染水平土壤（表 1）. 这 3 种土壤 Cd 含量依次为：高 Cd 污染水平土壤（4.57 $mg \cdot kg^{-1}$）> 中 Cd 污染水平土壤（0.81 $mg \cdot kg^{-1}$）> 低 Cd 污染水平土壤（0.33 $mg \cdot kg^{-1}$），均已达到或

表 1　供试农田土壤的基本性质

Table 1　Basic properties of the tested soil

土壤来源	pH	OM/$g \cdot kg^{-1}$	TN/$g \cdot kg^{-1}$	Cd/$mg \cdot kg^{-1}$	Pb /$mg \cdot kg^{-1}$	Zn/ $mg \cdot kg^{-1}$
高 Cd 污染水平	5.31 ± 0.12	51.41 ± 2.75	2.11 ± 0.18	4.57	134.04	305.31
中 Cd 污染水平	5.82 ± 0.09	31.83 ± 3.63	1.39 ± 0.23	0.81	54.71	174.75
低 Cd 污染水平	6.06 ± 0.93	21.42 ± 2.14	1.33 ± 0.11	0.33	30.50	141.62
风险筛选值	—	—	—	0.3	120	250
风险管制值	—	—	—	3	700	—

超过《土壤污染风险管控标准 农用地土壤污染风险筛选值和管制值》(GB 15618-2018)风险筛选值.

1.2 实验材料

本研究中采用的水铝钙石粉末钝化剂由江苏南通隆昌化工有限公司提供. 水铝钙石(Ca-Al-LDHs)是一种新型的层状复合金属氢氧化物,相对分子质量为561.33,相对密度为1.89,折光率为1.550~1.535,其主体的层状结构(图1)和阴离子间结合以静电引力为主,水溶液呈碱性具有较高的稳定性. 水铝钙石对重金属的去除机制主要包括插层、表面吸附、层间阴离子交换和弱酸条件下的溶解沉淀等[29].

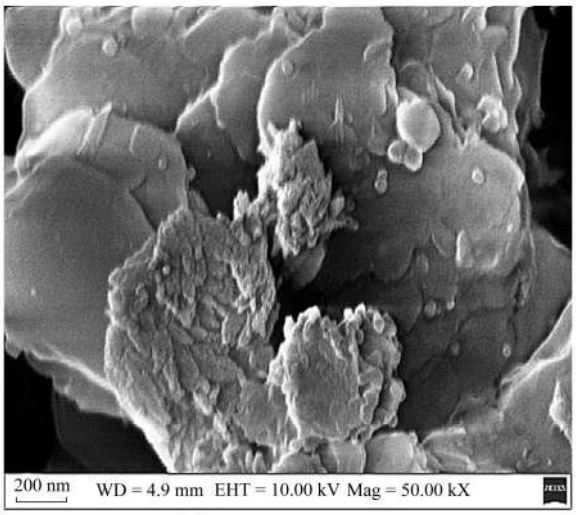


图1 水铝钙石扫描电镜

Fig. 1 Scanning electron micrograph of the hydrocalumite sample

1.3 实验方法与样品分析

1.3.1 钝化实验

基于前期实验结果,将不同Cd污染土壤称取500 g放入带编号的塑料盆内,分别添加相应比例的水铝钙石,充分搅拌混匀后,使用重量法[30]喷施去离子水,保持土壤含水率为田间最大持水率的60%. 本实验样品在室内自然通风处进行熟化培养. 为探讨时间尺度上水铝钙石的稳定性,分别于7、14、21和42 d后取样进行分析(每次取样100 g后保持取样前后的含水率一致). 在钝化实验中,对3种不同Cd污染水平土壤均设4个钝化剂投加量(质量分数),每个处理重复3次,均以未添加水铝钙石样品为对照,详见表2.

从不同水铝钙石处理的样品中取出土壤,去除小石粒和根茎等杂质,自然风干研磨过筛后进行实验分析. 土壤基本理化性质按照土壤农化常规分析方法[31],土壤全量采用HNO_3-$HClO_4$-HF消解,土壤重金属有效态分析采用0.1 mg·L^{-1} $CaCl_2$法浸提[32],重金属形态分析采用Tessier连续提取法[33]并对其结果进行质量平衡计算,待测液中的重金属含量均采用ICP-MS(American Thermo Fisher, ICAP RQ;检测限:Cd、Pb和Zn分别为0.01、0.03和0.5 μg·L^{-1})进行测定. 本实验同时设置平行样和空白参照,结果取平均值. 测试过程中,土壤重金属样品分析采用了GBW07404和GBW07415a进行质量控制,同时,每10个样品设一个加标回收样,Cd、Pb和Zn加标回收率分别为99%~103%、97%~100%和95%~97%.

表2 实验配比方案1)

Table 2 Experimental ratio scheme

编号	钝化剂量/%	土壤含水率/%	钝化天数/d
A	0	60	7、14、21、42
B	0.5	60	7、14、21、42
C	1	60	7、14、21、42
D	3	60	7、14、21、42

1)钝化浓度表示钝化剂质量与土壤质量比,土壤含水率表示田间最大持水量的60%

1.3.2 表征实验

为探究新型钝化材料水铝钙石的特性,分别采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)和X射线衍射仪(XRD)对水铝钙石和不同钝化土壤进行表征. 傅里叶红外光谱(Nicolet 8700, Thermo Fisher Scientific)分析施加不同浓度水铝钙石土壤表面的官能团变化. 将样品进行溴化钾压片,随后扫描,扫描范围4 000~400 cm^{-1},扫描32次累加. X射线衍射仪(Ultima IV)确定钝化材料和钝化土壤晶型结构,采用Cu靶光管,设置管电压40 kV,扫描速度1(°)·min^{-1},扫描步长0.02°,管电流40 mA.

1.4 数据处理

实验数据采用EXCEL 2013处理,SPSS 19.0统计分析,水铝钙石和钝化土壤的表征数据采用Origin 8.5和Jade 5软件进行处理.

2 结果与讨论

2.1 水铝钙石特性表征分析

为探究水铝钙石的特性,分别采用FTIR和XRD对水铝钙石钝化剂进行表征. 水铝钙石材料存在较多种类的官能团,包括羟基和羧基等[图2(a)]. 其主要吸收峰位置出现在3 456 cm^{-1},为结构水—OH的伸缩振动峰[34];在2 916 cm^{-1}和1 455 cm^{-1}位置处出现 —CH_2— 吸收峰[35],在1 626 cm^{-1}和829 cm^{-1}处分别出现C═O(—COO^-)和CH官能团,其中水铝钙石携带的羧基官能团,能够与重金属Cd、Pb和Zn产生配合作用. 对于表面络合吸附机制,重金属离子作为配位离子,水铝钙石中的羟基

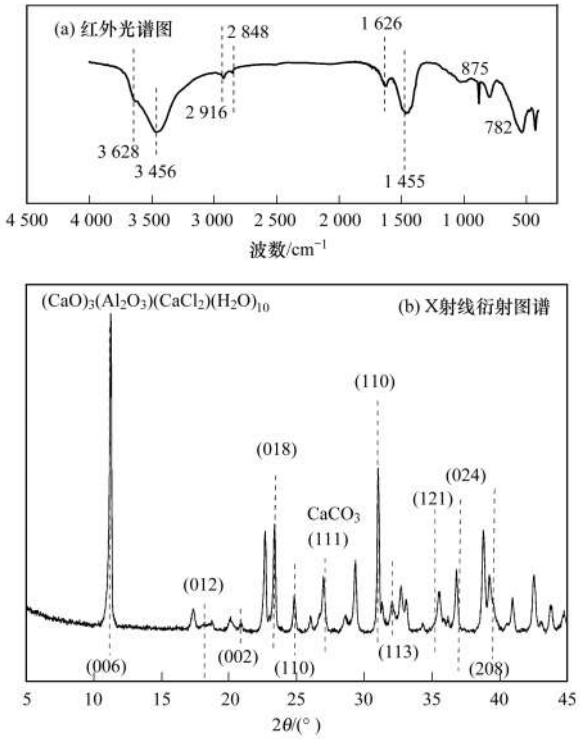


图 2　水铝钙石红外光谱图和 X 射线衍射图谱

Fig. 2　Infrared spectrum and X-ray diffraction pattern of the hydrocalumite sample

(—OH)和水分子(H_2O)作为配位体,从而形成稳定的配离子[36]. 水铝钙石[PDF # 19- 0201, $(CaO)_3(Al_2O_3)(CaCl_2)(H_2O)_{10}$]XRD 谱图如[图 2(b)],其中 $2\theta = 11.25$ °处的衍射峰为水铝钙石(006)晶面特征衍射峰[37],$2\theta = 26.96$ °处衍射峰的出现说明水铝钙石中还含有碳酸盐杂质[38].

2.2　水铝钙石对土壤 pH 及重金属有效态含量的影响

土壤中重金属的赋存状态受 pH 值影响,在吸附解吸、迁移转化过程中与 pH 密切相关[39]. 图 3(d)、图 4(d)和图 5(d)显示,3 种 Cd 污染土壤不同处理的 pH,大体均呈上升趋势,以中 Cd 污染水平土壤 pH 上升最为显著. 随水铝钙石投量的增加,高、中、低这 3 种 Cd 污染水平农田土壤 pH 值最大增幅分别为 1.43、1.45 和 1.48. 一般情况下,土壤 pH 每增加一个单位,土壤中 Cd、Ni、Zn 等重金属的可溶态含量也会明显降低[40]. 水铝钙石中的钙铝配位十分不规则[41],使得水分子容易进入多处空腔,进而部分氧气被氯置换造成配位中心原子及其配位周围的距离增大,离子化程度高. 带有大量空腔以及较高离子化的水铝钙石中自身可能呈碱性且含有羟基等基团[42],能够通过吸附作用降低土壤中交换性氢离子,从而提高土壤 pH 值.

采用 $CaCl_2$ 溶液提取土壤中水溶态以及部分交换态的重金属,能够很好地反映土壤重金属的有效态水平. 在土壤重金属污染原位固定修复研究时,普遍将重金属有效态含量作为修复效果的判断依据[43]. 图 3、4 和 5 描述了水铝钙石对不同属性污染土壤 $CaCl_2$ 提取态重金属含量的影响. 从图 3(a)、4

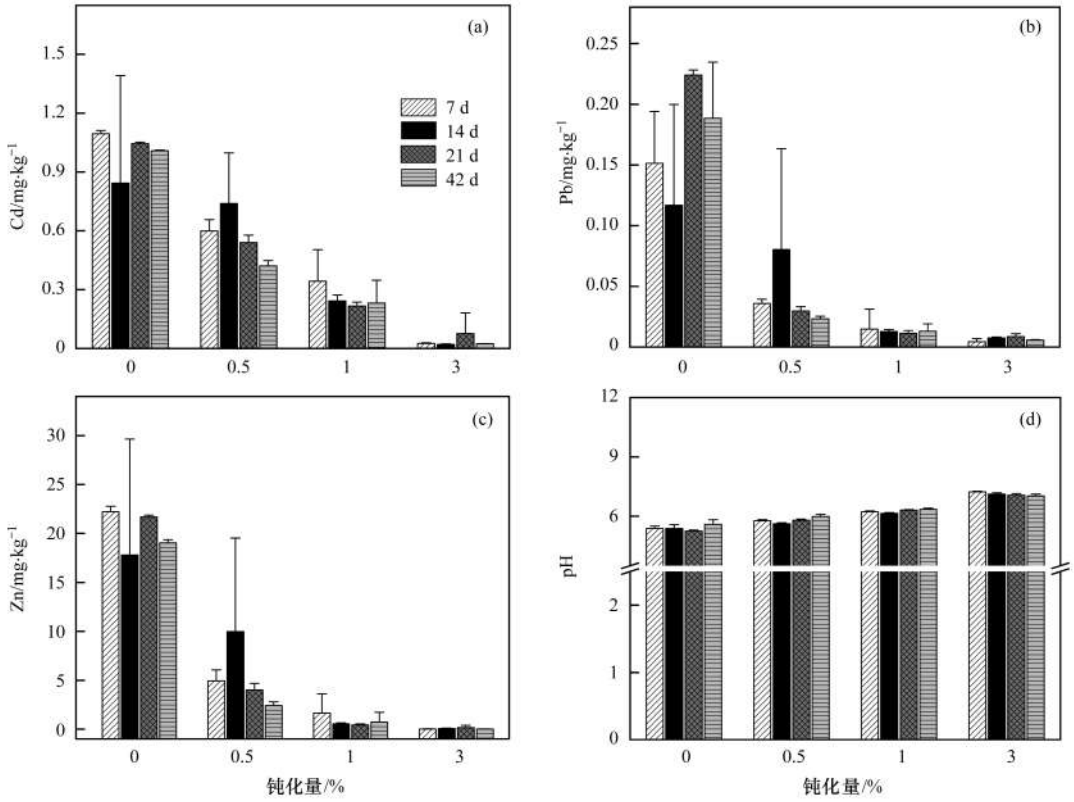


图 3　高 Cd 污染水平土壤 pH 及重金属有效态含量

Fig. 3　Soil pH and available heavy metal contents in the farmland soil characterized by high Cd pollution

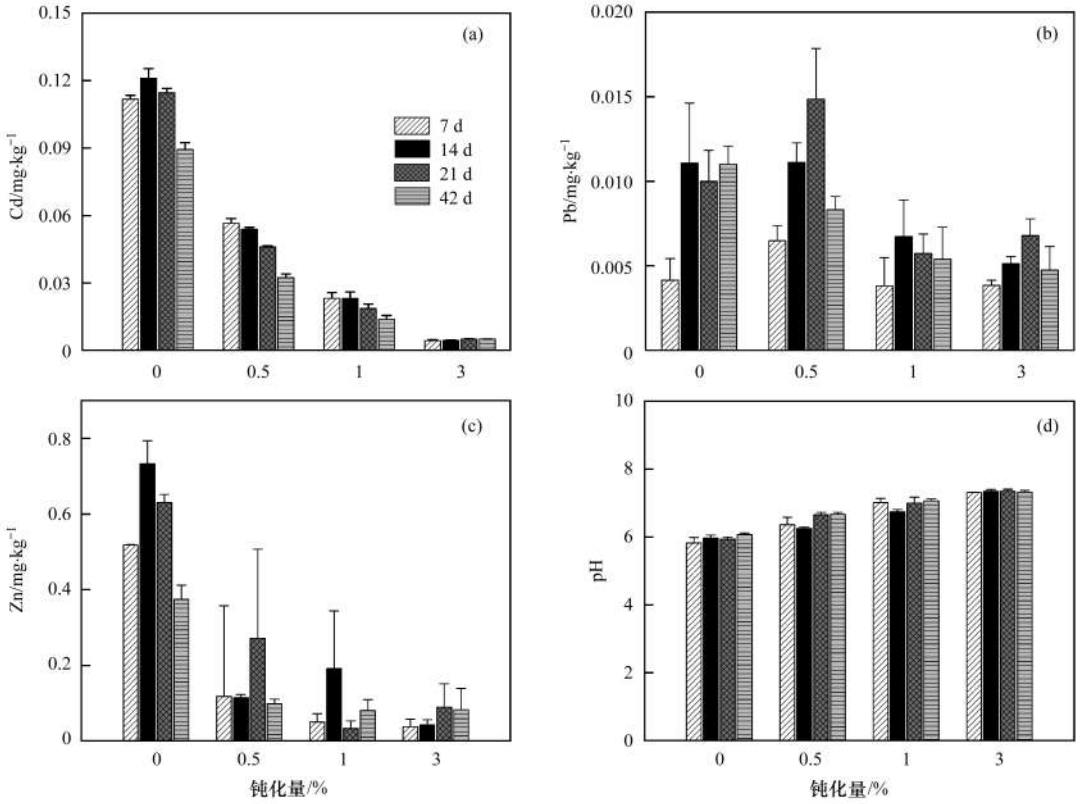


图 4 中 Cd 污染土壤 pH 及重金属有效态含量

Fig. 4 Soil pH and available heavy metal contents in the farmland soil characterized by medium Cd pollution

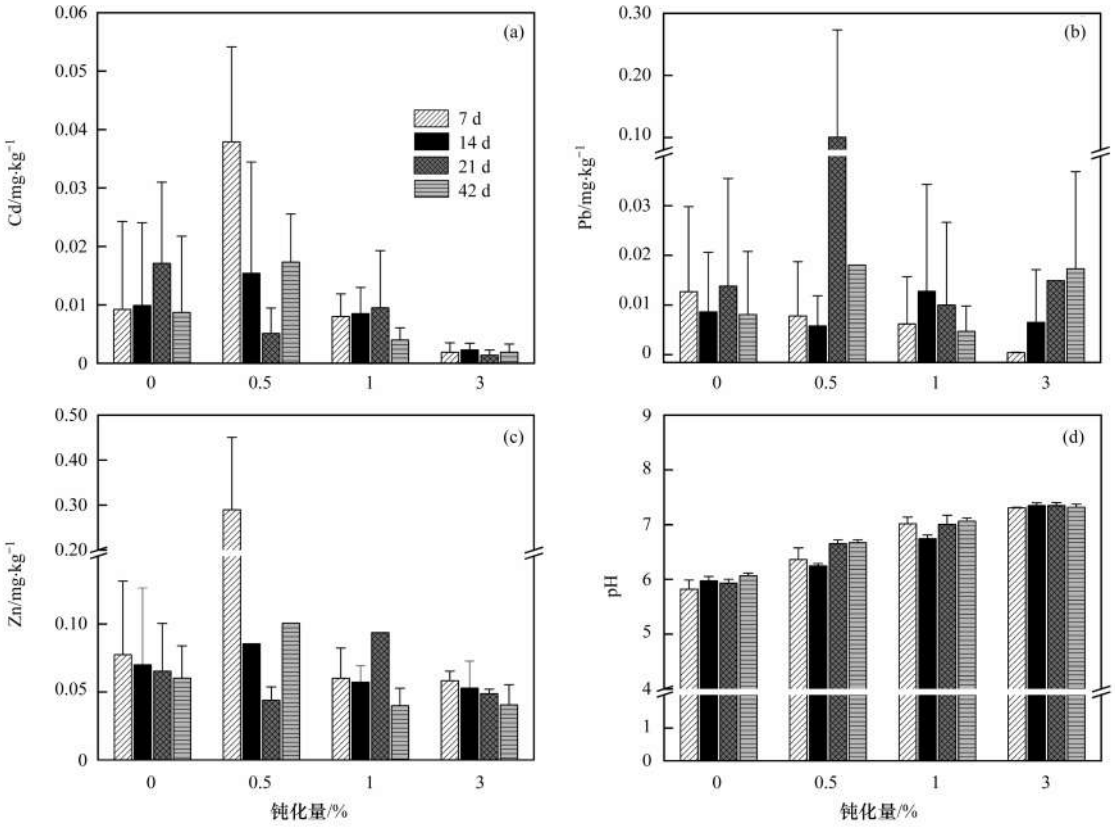


图 5 低 Cd 污染水平土壤 pH 及重金属有效态含量

Fig. 5 Soil pH and available heavy metal contents in the farmland soil characterized by low Cd pollution

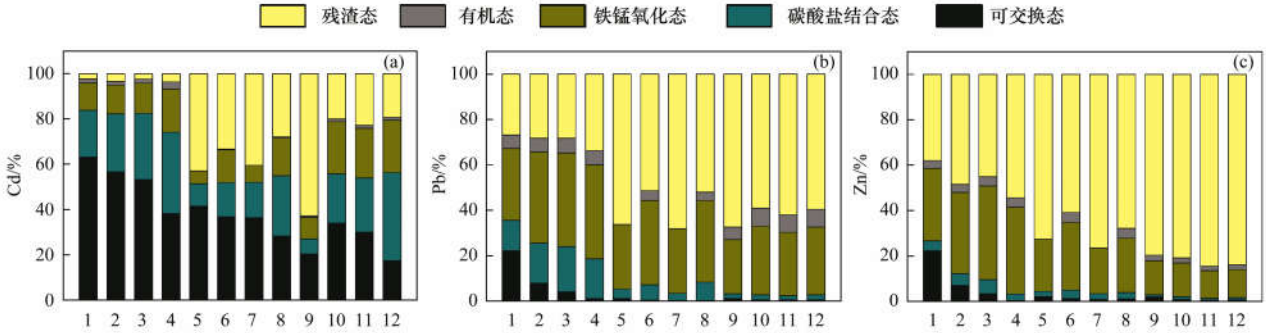
(a)和5(a)中可以看出,与对照组相比,随着水铝钙石浓度的增加,均能够降低高、中、低这3种Cd污染土壤中Cd有效态含量,并且在7 d+3%、14 d+3%和21 d+3%(钝化天数+钝化量,下同)处理下达

到最佳钝化效果，此时对应的下降比例分别为 97.7%、96.3% 和 91.8%. 在不同钝化天数下，3 种污染土壤（高、中、低）的最佳处理为 14 d + 1%、42 d + 0.5% 和 42 d + 0.5%，有效态 Cd 下降比例为 36.9%、42.7% 和 54.4%，说明中 Cd 污染土壤和低 Cd 污染土壤的农田土壤可以在低浓度水铝钙石处理下达到最佳修复效果，但缓冲[44]钝化周期较高 Cd 污染农田土壤长；如图 3(b)、4(b) 和 5(b)，水铝钙石的添加使得高 Cd 污染农田土壤中 Pb 有效态快速下降，在 7 d + 3% 时达到最大下降比例为 97.1%，和 Cd 一致. 这可能是因为水铝钙石表面的吸附位点与有效态 Cd、Pb 产生化学专性吸附并固定在其层间[45]，从而减少土壤有效 Cd^{2+}、Pb^{2+} 的含量. Pb 有效态在中、低 Cd 污染水平土壤中钝化效果不稳定，分别在 42 d + 3% 和 7d + 3% 时达到较好修复效率；Zn 有效态在高、中 Cd 污染水平土壤中与 Cd 的变化相似[图 3(c)、4(c) 和 5(c)]，而在低 Cd 污染水平农田土壤修复过程中存在较大的不稳定性. 土壤中重金属的有效态随 pH、有机质、温度等因素的影响而改变，且处于一种动态平衡[46]. 因此水铝钙石对不同性质土壤的修复效率和稳定性不同. 高 Cd 污染水平土壤的修复效果优于中、低 Cd 污染水平土壤. 综合看来，水铝钙石可以不同程度降低不同 Cd 污染农田土壤中重金属的活性组分[47].

2.3　水铝钙石对土壤重金属赋存形态的影响

连续提取土壤中的重金属形态，能够定性区分重金属在土壤多相体系中的结合状态、结合能量大小以及相应的生物有效性[48]. 3 种原始污染土壤中 Cd 形态主要以植物可吸收利用的交换态形式存在[图 6(a)]. 水铝钙石对不同污染水平土壤中重金属的转化行为不一致.

添加不同配比水铝钙石使 3 种土壤中 Cd 的可交换态含量明显降低，高、中和低这 3 种 Cd 污染水平土壤中 Cd 可交换态均在 3% 水铝钙石的处理降到最低，与对照相比降幅分别为 24.9%、13.3% 和 3.0%，碳酸盐结合态均呈现增加的趋势，最大增幅分别为 15.2%、16.8% 和 32.3%. 因添加水铝钙石后，土壤 pH 值升高，影响碳酸盐的形成，Cd^{2+} 在土壤环境中形成氢氧化物沉淀，伴随空气中 CO_2 和水铝钙石中碳酸盐杂质的作用，最终形成碳酸盐沉淀[49]. 高、中、低这 3 种 Cd 污染水平土壤的铁锰氧化态和有机态 Cd 最大增幅为 7.1%、11.1%、13.7% 和 1.3%、0.4%、0.6%. 土壤 pH 升高，增加了土壤胶体表面的负电荷，被吸附的 Cd 稳定性增强，另外土壤中 H^+ 浓度下降，使 Cd^{2+} 与 H^+ 的竞争关系减弱，从而促进了 Cd 与铁锰氧化物的结合，进一步提高铁锰氧化物结合态镉的含量[50]. Cd 有机态的含量较低，在钝化周期内变化不明显，在中、低 Cd 污染水平土壤中分别降低了 15.1% 和 43.6%，而在高 Cd 污染水平壤中增加了 1.3%. 水铝钙石中可调变的层间孔道能吸附 Cd^{2+} 替换 Ca^{2+}[51]，使土壤中的 Cd 残渣态含量升高，不易被自然土壤环境中的生物所利用；对于 Pb 和 Zn 两种元素，土壤中主要以不易被植物吸收利用的铁锰氧化物结合体和残渣态两种形式（大于 50%）存在. 高 Cd 污染水平土壤中 Pb 和 Zn[图 6(b) 和 6(c)] 可交换态随水铝钙石投量增加（0.5%、1% 和 3%），分别下降 8.7%、10.6%、11.7% 和 9.5%、12.2%、13.44%，碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态的最大增幅分别为 7.2%、4.6%、0.46%、1.6% 和 4.4%、8.7%、0.78%、2.2%. 中、低 Cd 污染水平土壤中 Pb、Zn 交换态随水铝酸钙投量增加总体呈下降趋势，最大降幅分别为 0.93% 和 1.2%. 水铝钙石补充了氯源，可以促进土壤中的 Pb 和 Zn 向残渣态转移，氯化物有利于提高 Pb 和 Zn 的钝化效率[52]. 中、低 Cd 污染水平土壤中 Pb、Zn 碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态相互间存在不稳定转化. 水铝钙石使高污染水平土壤中 Cd、Pb 和 Zn 可交换态



1 ~ 4 分别表示钝化投加量为 0%、0.5%、1%、3% 的高 Cd 污染水平土壤；5 ~ 8 分别表示钝化投加量为 0%、0.5%、1%、3% 的中 Cd 污染水平土壤；9 ~ 12 分别表示钝化投加量为 0%、0.5%、1%、3% 的低 Cd 污染水平土壤

图 6　不同 Cd 污染水平下水铝钙石对土壤重金属形态的影响

Fig. 6　Effect of hydrocalumite on the morphological transformation of heavy metals in soils characterized by different levels of Cd pollution

转化成了碳酸盐结合态、铁锰氧化态和残渣态;对于中、低 Cd 污染水平土壤,Cd、Pb 和 Zn 可交换态的转换量明显低于高污染土壤,主要是将可交换态和残渣态转换成了碳酸盐态和铁锰氧化态. 贾云生等[22]在 Ca-Al 类水滑石吸附实验中提到,阴离子由强到弱竞争顺序为 $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > NO_3^-$. 水铝钙石层间充斥着大量可交换 Ca、Al 阳离子以及碳酸盐杂质,CO_3^{2-} 能与水铝钙石中 Cl^- 进行交换[53],并吸附土壤中重金属离子通过一定反应将其固定在水铝钙石层间,从而使土壤重金属可交换态转换成碳酸盐结合态成为主要转换形态.

2.4 水铝钙石与重金属的作用机制

2.4.1 水铝钙石的结构

水铝钙石结构示意如图 7,由 6 个羟基和金属离子(M)组成配位八面体. 其中主体层为上下两层羟基层,羟基层间为金属离子层. 由于主层上三分之一的 Ca^{2+} 被 Al^{3+} 取代,所以主层带有正电荷,从而需要客体阴离子进入主层间以维持电荷平衡. 水铝钙石的层间阴离子具有可交换性,土壤中优先吸附进入层间的常见阴离子顺序为 $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > Cl^- > NO_3^-$[54]. 结构单元的层间孔道大小取决于阴离子类型,主客体之间静电引力越强,层间距随之减小. 土壤中的水分子具有电极性,能与 Ca^{2+} 形成配位体,其中重金属元素和土壤中阴离子通过静电吸附作用伴随着水分子进入层间[55]. 除层间阴离子外,水铝钙石八面结构中的 Ca^{2+} 和 Al^{3+},也可能被土壤中竞争性强的其他二价和三价金属离子替换[56],所以离子交换也是水铝钙石钝化土壤重金属的机制之一. 在弱酸性条件下,水铝钙石容易形成 Ca^{2+}、$Al(OH)_4^-$ 和 Cl^-,Ca^{2+} 在土壤中可能生成碳酸盐和磷酸盐沉淀,$Al(OH)_4^-$ 和 Cl^- 也能够与土壤中阳离子产生沉淀-溶解反应. Liu 等[57]的研究表明, 土壤中 Zn^{2+} 离子与水铝钙石反应生成 ZnAl-Cl-LDHs 或 ZnAl-SO_4-LDHs,从而实现土壤中 Zn^{2+} 的去除.

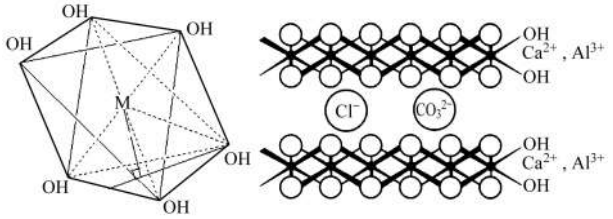


图 7 水铝钙石结构图解[20]

Fig. 7 Schematic representation of the structure of hydrocalumite

2.4.2 钝化土壤红外光谱分析

结合水铝钙石的性质特点,采用 FTIR 分析钝化土壤官能团特征. 由图 8 可以看出,在这 3 种 Cd 污染水平土壤中,原始土壤和添加水铝钙石后土壤的红外光谱非常相似,均主要在3 400 ~ 3 600、2 800 ~ 2 900、1 638、1 026和 823 cm^{-1}附近出现吸收峰,表明添加水铝钙石后没有破坏土壤表面晶体结构. 3 430 cm^{-1}附近出现的 O—H 伸缩振动峰,说明土壤中存在大量吸附水和结晶水[58]. 在不同浓度水铝钙石处理下,O—H 伸缩振动峰分别在 1% 的高 Cd 污染水平土壤[图 8(a)]、0.5% 的中 Cd 污染水平土壤[图 8(b)]和 3% 的低 Cd 污染水平土壤[图 8(c)]下出峰较强,峰强的变化可能是由于钝化过程中水分子的氢键与水铝钙石产生的吸附作用有

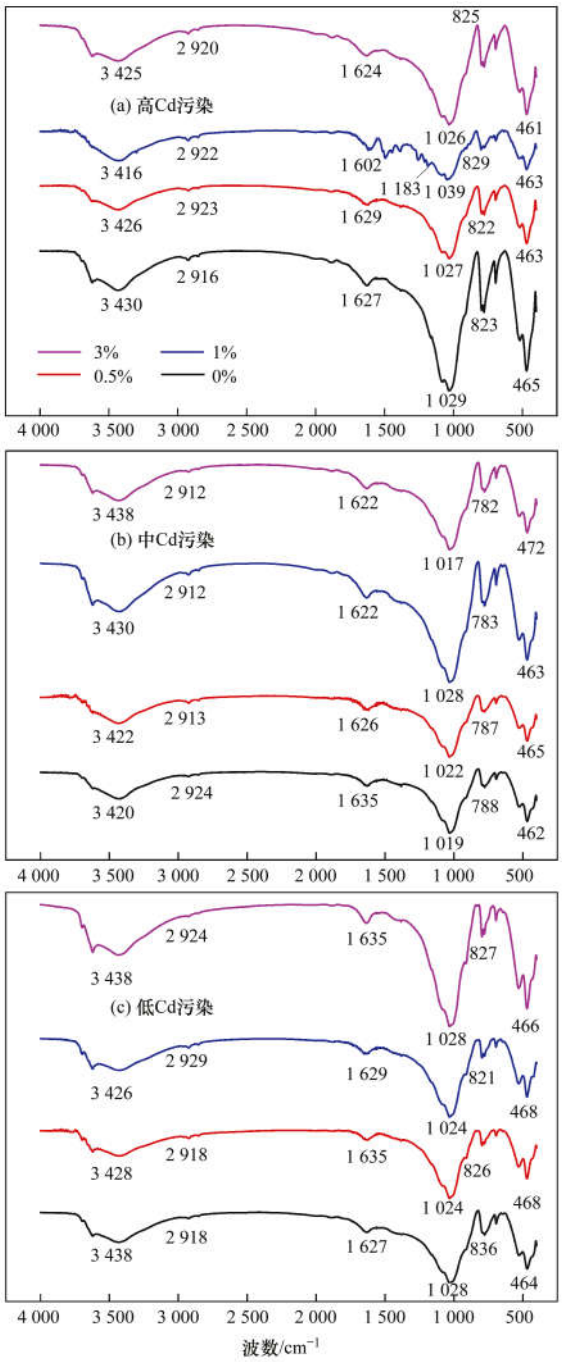


图 8 不同钝化浓度重金属污染土壤的 FTIR 图谱

Fig. 8 FTIR spectra of the heavy metal contaminated soils under different passivation concentrations

关[59]. 1 600 cm^{-1}附近出现了—COO^-振动峰,在这3 种土壤中该峰的位置移动范围较小,其位移的产生可能与层空间孔道的变化有关[60]. 在1 029 cm^{-1}附近出现 Si—OH 伸缩振动吸收峰[61],该峰随氯铝酸钙浓度的增加略有变窄,说明 Cd、Pb 和 Zn 很可能与水铝钙石的层间羟基发生配合作用[62]. 另外,在投量 1% 的高 Cd 污染水平土壤中出现一些新的吸收峰,其中位于1 183 cm^{-1}附近出现了芳基 C—O 活性官能团. 高 Cd 污染水平土壤受周边矿区影响,蕴藏着丰富的天然矿物晶体,矿物活性材料与水铝钙石相互作用[63],可能进行了水铝钙石的改性. 矿物材料通过对水铝钙石的孔内填充和离子交换作用,增加了对土壤重金属的吸附能力,更加有利于水铝钙石发挥其重金属污染修复作用[64]. 高 Cd 污染土壤中含有不同种类不均匀的活性官能团晶体矿物[65],影响水铝钙石复杂的孔道结构,但具体的改性原理有待进一步探究. 另一方面,为新型钝化材料水铝钙石的改性提供了新的方向.

3　结论

(1)新型钝化材料水铝钙石能够显著降低高、中和低这3 种 Cd 污染农田土壤中有效态 Cd 含量,最大降幅分别为97.7%、96.3%和91.8%;有效态 Pb 含量最大降幅为:97.1%、56.8%和 96.8%;有效态 Zn 含量在高、中 Cd 污染水平土壤中与 Cd 变化相似;pH 最大增幅分别为1.43、1.45 和 1.48 个单位.

(2)水铝钙石使高 Cd 污染农田土壤中 Cd、Pb 和 Zn 的可交换态转化成了碳酸盐结合态、铁锰氧化态和残渣态;对于中低 Cd 污染土壤,Cd、Pb 和 Zn 的可交换态的转换量明显低于高 Cd 污染土壤,高 Cd 污染农田土壤钝化效果优于中低污染土壤.

(3)水铝钙石主要通过表面吸附作用、离子交换以及表面羟基(—OH)与土壤中 Cd、Pb 和 Zn 发生的配位反应来钝化土壤中的重金属.

参考文献:

[1] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染的区域差异与分区治理修复策略[J]. 中国科学院院刊, 2018, **33**(2): 145-152.
Luo Y M, Teng Y. Regional difference in soil pollution and strategy of soil zonal governance and remediation in China[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2018, **33**(2): 145-152.

[2] 赵其国, 骆永明. 论我国土壤保护宏观战略[J]. 中国科学院院刊, 2015, **30**(4): 452-458.
Zhao Q G, Luo Y M. The macro strategy of soil protection in China[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2015, **30**(4): 452-458.

[3] 杨树深, 孙衍芹, 郑鑫, 等. 重金属污染农田安全利用: 进展与展望[J]. 中国生态农业学报, 2018, **26**(10): 1555-1572.
Yang S S, Sun Y Q, Zheng X, *et al*. Safe utilization of farmland contaminated with heavy metals in China: progress and outlook [J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, **26**(10): 1555-1572.

[4] 秦樊鑫, 魏朝富, 李红梅. 重金属污染土壤修复技术综述与展望[J]. 环境科学与技术, 2015, **38**(12Q): 199-208.
Qin F X, Wei C F, Li H M, *et al*. Current research in remediation of soils contaminated by heavy metals [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **38**(12Q): 199-208.

[5] 朱健, 王平, 林艳, 等. 不同产地硅藻土原位控制土壤镉污染差异效应与机制[J]. 环境科学, 2016, **37**(2): 717-725.
Zhu J, Wang P, Lin Y, *et al*. Differential effect and mechanism of in situ immobilization of cadmium contamination in soil using diatomite produced from different areas [J]. Environmental Science, 2016, **37**(2): 717-725.

[6] Khan M J, Jones D L. Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil[J]. Pedosphere, 2009, **19**(5): 631-641.

[7] Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Geret F, *et al*. Comparison of mineral-based amendments for *ex-situ* stabilization of trace elements (As, Cd, Cu, Mo, Ni, Zn) in marine dredged sediments: a pilot-scale experiment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **252-253**: 213-219.

[8] 曹梦华, 祝玺, 刘黄诚, 等. 无机稳定剂对重金属污染土壤的化学稳定修复研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(9): 3722-3726.
Cao M H, Zhu X, Liu H C, *et al*. Effect of inorganic amendments on the stabilization of heavy metals in contaminated soils[J]. Environmental Science, 2013, **34**(9): 3722-3726.

[9] 徐明岗, 张茜, 孙楠, 等. 不同养分对磷酸盐固定的污染土壤中铜锌生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2009, **30**(7): 2053-2058.
Xu M G, Zhang Q, Sun N, *et al*. Changes in bio-availability of immobilized Cu and Zn bound to phosphate in contaminated soils with different nutrient addition [J]. Environmental Science, 2009, **30**(7): 2053-2058.

[10] He M, Shi H, Zhao X Y, *et al*. Immobilization of Pb and Cd in contaminated soil using Nano-Crystallite hydroxyapatite [J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, **18**: 657-665.

[11] 张静静, 赵永芹, 王菲菲, 等. 膨润土、褐煤及其混合添加对铅污染土壤钝化修复效应研究[J]. 生态环境学报, 2019, **28**(2): 395-402.
Zhang J J, Zhao Y Q, Wang F F, *et al*. Immobilization and remediation of Pb contaminated soil treated with bentonite, lignite and their mixed addition [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, **28**(2): 395-402.

[12] 邹雪艳, 李小红, 赵彦保, 等. 化学钝化法修复重金属污染土壤研究进展[J]. 化学研究, 2018, **29**(6): 560-569.
Zou X Y, Li X H, Zhao Y B, *et al*. Research progress for chemical immobilization in heavy metal contaminated soils[J]. Chemical Research, 2018, **29**(6): 560-569.

[13] 曾炜铨, 宋波, 袁立竹, 等. 改良剂对广西环江强酸铅锌污染土壤的修复作用[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2306-2313.
Zeng W Q, Song B, Yuan L Z, *et al*. Effects of remedies on the remediation of typical Pb and Zn-contaminated soil in Huanjiang, Guangxi[J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2306-2313.

[14] Beesley L, Marmiroli M. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(2): 474-480.

[15] 彭桂香, 蔡婧, 林初夏. 超积累植物和化学改良剂联合修复

锌镉污染土壤后的微生物特征[J]. 生态环境, 2005, **14**(5): 654-657.
Peng G X, Cai J, Lin C X. Microbial characteristics of a Zn and Cd contaminated soil chemically amended for growth of a heavy metal-hyperaccumulating plant[J]. Ecology and Environment, 2005, **14**(5): 654-657.

[16] 侯德义, 宋易南. 农田污染土壤的绿色可持续修复: 分析框架与相关思考[J]. 环境保护, 2018, **46**(1): 36-40.
Hou D Y, Song Y N. Green and sustainable remediation of contaminated farmland: analysis and reflection [J]. Environmental Protection, 2018, **46**(1): 36-40.

[17] 吴烈善, 曾东梅, 莫小荣, 等. 不同钝化剂对重金属污染土壤稳定化效应的研究[J]. 环境科学, 2015, **36**(1): 309-313.
Wu L S, Zeng D M, Mo X R, *et al*. Immobilization impact of different fixatives on heavy metals contaminated soil [J]. Environmental Science, 2015, **36**(1): 309-313.

[18] 朱凰榕, 赵秋香, 倪卫东. 等. 巯基-蒙脱石复合材料对不同程度 Cd 污染农田土壤修复研究[J]. 生态环境学报, 2018, **27**(1): 174-181.
Zhu H R, Zhao Q X, Ni W D, *et al*. Immobilization of cadmium by thiol-functionalized montmorillonite in soils contaminated by cadmium in various degrees[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2018, **27**(1): 174-181.

[19] 陈展翔. 凹凸棒石改性材料制备及其对镉污染土壤修复效果研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018. 46-50.

[20] 天娇, 郭清海. 水铝钙石类阴离子黏土在水污染处理领域应用的研究现状[J]. 环境化学, 2013, **32**(8): 1571-1579.
Tian J, Guo Q H. Research on water contamination treatment by hydrocalumite[J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(8): 1571-1579.

[21] Stanimirova T, Kirov G. Cation composition during recrystallization of layered double hydroxides from mixed (Mg, Al) oxides[J]. Applied Clay Science, 2003, **22**(6): 295-301.

[22] 贾云生, 王火焰, 赵雪松, 等. CaAl 类水滑石的磷酸根吸附性能及其影响因素研究[J]. 化学学报, 2015, **73**(11): 1207-1213.
Jia Y S, Wang H Y, Zhao X S, *et al*. Exploring and evaluation of CaAl hydrotalcite-like adsorbents on phosphate recycling[J]. Acta Chimica Sinica, 2015, **73**(11): 1207-1213.

[23] Milagres J L, Bellato C R, Vieira R S, *et al*. Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(Ⅱ), nickel(Ⅱ), zinc(Ⅱ), chromium(Ⅵ) and phosphate from aqueous solutions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, **5**(6): 5469-5480.

[24] Woo M A, Kim T W, Paek M J, *et al*. Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, **184**(1): 171-176.

[25] 龙理花. 不同方法改性水滑石对 Cd^{2+} 的吸附特性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2012. 24-25.

[26] 李丽辉, 王宝禄. 云南省土壤 As、Cd 元素地球化学特征[J]. 物探与化探, 2008, **32**(5): 497-501.
Li L H, Wang B L. Geochemical characteristics of As and Cd in soils of Yunnan province[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2008, **32**(5): 497-501.

[27] 万红友, 周生路, 赵其国, 等. 江苏省昆山市农田土壤锌的形态组成及其影响因素研究[J]. 土壤通报, 2013, **44**(5): 1234-1239.
Wan H Y, Zhou S L, Zhao Q G, *et al*. Soil Zn forms and affecting factors of farmland in Kunshan[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2013, **44**(5): 1234-1239.

[28] 董騄睿, 胡文友, 黄标, 等. 南京沿江典型蔬菜生产系统土壤重金属异常的源解析[J]. 土壤学报, 2014, **51**(6): 1251-1261.
Dong L R, Hu W Y, Huang B, *et al*. Sources of heavy metals in soils of a typical vegetable production system along Yangtze river in Nanjing[J]. Acta Pedologica Sinica, 2014, **51**(6): 1251-1261.

[29] Phillips J D, Vandeperre L J. Anion capture with calcium, aluminium and iron containing layered double hydroxides[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, **416**(1-2): 225-229.

[30] 王贵彦, 史秀捧, 张建恒, 等. TDR 法、中子法、重量法测定土壤含水量的比较研究[J]. 河北农业大学学报, 2000, **23**(3): 23-26.
Wang G Y, Shi X P, Zhang J H, *et al*. A study on the comparison of measuring soil water content with TDR, neutron probe and oven dry[J]. Journal of Agricultural University of Hebei, 2000, **23**(3): 23-26.

[31] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. (第三版). 北京: 中国农业出版社, 2000.

[32] 肖振林, 王果, 黄瑞卿, 等. 酸性土壤中有效态镉提取方法研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 795-800.
Xiao Z L, Wang G, Huang R Q, *et al*. Extraction method for available cadmium in acid soils[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(2): 795-800.

[33] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, **51**(7): 844-851.

[34] 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 等. 凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4744-4751.
Chen Z X, Chen C S, Chen W P, *et al*. Effect and mechanism of attapulgite and its modified materials on bioavailability of cadmium in soil[J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4744-4751.

[35] 谭小飞. 生物炭原位修复作用下土壤和底泥中重金属的迁移转化研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2017. 59-62.

[36] 杨秀敏, 任广萌, 潘宇. 海泡石修复重金属 Pb、Zn、Cd 复合污染的土壤[J]. 黑龙江科技学院学报, 2011, **21**(4): 268-272.
Yang X M, Ren G M, Pan Y. Study on remediation effect of sepiolite on Pb, Zn and Cd compound contaminated soil[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2011, **21**(4): 268-272.

[37] Liang X F, Han J, Xu Y M, *et al*. In situ field-scale remediation of Cd polluted paddy soil using sepiolite and palygorskite[J]. Geoderma, 2014, **235-236**: 9-18.

[38] Liu H B, Chen T H, Chang D Y, *et al*. The difference of thermal stability between Fe-substituted palygorskite and Al-rich palygorskite[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, **111**(1): 409-415.

[39] 林海, 靳晓娜, 董颖博, 等. 膨润土对不同类型农田土壤重金属形态及生物有效性的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 945-952.
Lin H, Jin X N, Dong Y B, *et al*. Effects of bentonite on chemical forms and bioavailability of heavy metals in different types of farmland soils[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 945-952.

[40] Madejón E, de Mora A P, Felipe E, *et al*. Soil amendments reduce trace element solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation[J]. Environmental Pollution, 2006, **139**(1): 40-52.

[41] 耿辰晓, 刘娟红, 宋少民. 氯铝酸钙的水化特点及水化动力

学[J]. 石家庄铁道学院学报, 2001, **14**(2): 62-64.
Geng C X, Liu J H, Song S M. The hydration characteristics and hydration dynamics of $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$[J]. Journal of Shijiazhuang Railway Institute, 2001, **14**(2): 62-64.

[42] Wang W J, Chen H, Wang A Q. Adsorption characteristics of Cd (Ⅱ) from aqueous solution onto activated palygorskite [J]. Separation and Purification Technology, 2007, **55** (2): 157-164.

[43] 孙铁珩. 土壤污染形成机理与修复技术[M]. 北京: 科学出版社, 2005. 210-211.

[44] 史力争, 陈惠康, 吴川, 等. 赤泥及其复合钝化剂对土壤铅、镉和砷的稳定效应[J]. 中国科学院大学学报, 2018, **35** (5): 617-626.
Shi L Z, Chen H K, Wu C, *et al*. Effects of red mud and the combinations on lead, cadmium, and arsenic availability in contaminated soil[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2018, **35**(5): 617-626.

[45] 郝晓伟, 黄益宗, 崔岩山, 等. 赤泥对污染土壤 Pb、Zn 化学形态和生物可给性的影响[J]. 环境工程学报, 2010, **4**(6): 1431-1435.
Hao X W, Huang Y Z, Cui Y S, *et al*. Effects of red mud addition on fractionation and bio-accessibility of Pb and Zn in contaminated soil [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, **4**(6): 1431-1435.

[46] 刘凡, 谭文峰, 刘桂秋, 等. 几种土壤中铁锰结核的重金属离子吸附与锰矿物类型[J]. 土壤学报, 2002, **39**(5): 699-706.
Liu F, Tan W F, Liu G Q, *et al*. Adsorption of heavy metal ions on Fe-Mn nodules in several soils and types of Mn oxide minerals [J]. Acta Pedologica Sinica, 2002, **39**(5): 699-706.

[47] Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, *et al*. Remediation of heavy metal (loid) s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, **266**: 141-166.

[48] Tessier A, Campbell P G C. Partitioning of trace metals in sediments: Relationships with bioavailability[J]. Hydrobiologia, 1987, **149**(1): 43-52.

[49] 王雪, 梁成华, 杜立宇, 等. 天然和热活化蛇纹石对土壤镉赋存形态的影响[J]. 水土保持学报, 2015, **29**(1): 231-234, 256.
Wang X, Liang C H, Du L Y, *et al*. Effects of natural and thermal activation serpentine on cadmium formations in contaminated soil[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2015, **29**(1): 231-234, 256.

[50] 朱德强, 梁成华, 杜立宇, 等. 含方解石物质对土壤镉赋存形态的影响[J]. 水土保持学报, 2016, **30**(1): 326-330.
Zhu D Q, Liang C H, Du L Y, *et al*. Effects of substances containing calcite on cadmium speciation in contaminated soil [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2016, **30**(1): 326-330.

[51] 张琢, 王梅, 任杰, 等. 贝壳粉对污染土壤中 Pb、Zn、Cd 的稳定化作用[J]. 环境污染与防治, 2016, **38**(1): 14-18.
Zhang Z, Wang M, Ren J, *et al*. Effects of sea shell powder on the stabilization of Pb, Zn and Cd in contaminated soil [J]. Environmental Pollution and Control, 2016, **38**(1): 14-18.

[52] 梁安娜, 王忠一, 董祎挈, 等. Pb 污染土壤的钝化处理及 Pb 形态转化研究[J]. 环境污染与防治, 2019, **41**(4): 407-411.
Liang A N, Wang Z Y, Dong Y Q, *et al*. Study on passivation of Pb contaminated soil and transformation of Pb forms [J]. Environmental Pollution & Control, 2019, **41**(4): 407-411.

[53] Han J, Xu Y M, Liang X F, *et al*. Sorption stability and mechanism exploration of palygorskite as immobilization agent for Cd in polluted soil[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, **225**(10): 2160.

[54] Grover K, Komarneni S, Katsuki H. Uptake of arsenite by synthetic layered double hydroxides[J]. Water Research, 2009, **43**(15): 3884-3890.

[55] Clark B A, Brown P W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: part I[J]. Cement and Concrete Research, 1999, **29**(12): 1943-1948.

[56] 龚娴,张吴, 相明雪,等. 水铝钙石对电镀废水中阴离子表面活性剂的去除影响[J]. 南昌大学学报(工科版), 2017, **39** (4):320-325.
Gong X, Zhang W, Xiang M X, *et al*. Removal of anionic surfactants in electroplating wastewater by hydrocalumite (CaAl-Cl-LDH) and its influence factors [J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2017, **39** (4): 320-325.

[57] Liu Q, Li Y J, Zhang J, *et al*. Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **175**: 33-38.

[58] 杨刚, 李辉, 程东波, 等. 基于傅里叶红外光谱的钢渣微粉修复重金属污染土壤效果软测量模型[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, **37**(3): 743-748.
Yang G, Li H, Cheng D B, *et al*. Effect soft measurement model of steel slag powder repair heavy metal contaminated soil with fourier transform infrared spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, **37**(3): 743-748.

[59] 周燕婷, 李峰, 杜以波, 等. 镁铝复合金属氧化物结构、催化性能及其在一步法制备醇醚醋酸酯中的应用[J]. 北京化工大学学报, 2000, **27**(1): 70-73.
Zhou Y T, Li F, Du Y B, *et al*. The structure and catalytical property of layered double oxides and the application for preparing 1-methyl-2-ethoxyethyl acetate[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2000, **27**(1): 70-73.

[60] 刘庆. 类水滑石化合物的合成及处理含第一类重金属离子废水的试验研究[D]. 济南: 济南大学, 2009. 9-11.

[61] 曾燕君, 周志军, 赵秋香. 蒙脱石 -OR-SH 复合体材料对土壤镉的钝化及机制[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2314-2319.
Zeng Y J, Zhou Z J, Zhao Q X. Mechanism Study of the smectite-OR-SH compound for reducing cadmium uptake by plants in contaminated soils[J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2314-2319.

[62] Li A, Wang A Q, Chen J M. Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, **92**(3): 1596-1603.

[63] Liu Y, Shen X, Xian Q M, *et al*. Adsorption of copper and lead in aqueous solution onto bentonite modified by 4′-methylbenzo-15-crown-5 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137** (2): 1149-1155.

[64] 任凌伟. 典型矿物材料钝化修复重金属污染农田土壤的作用及机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017. 4-9.

[65] 吴政权, 曹建劲, 韦潇君, 等. 云南个旧富锡铜矿床表层土壤近红外光谱分析及其意义[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, **33**(10): 2666-2670.
Wu Z Q, Cao J J, Wei X J, *et al*. The significance of analyzing the soil above the Gejiu copper deposits, Yunnan with near infrared spectral[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, **33**(10): 2666-2670.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2019

CONTENTS

Concentration Characteristics and Assessment of Model-Predicted Results of $PM_{2.5}$ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in Autumn and Winter ..... ZHU Yuan-yuan, GAO Yu-xiao, LIU Bing, *et al.* (5191)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of $PM_{2.5}$ During the Heating Period of 2016-2017 in the Eastern Part of the North China Plain ..... ZHANG Yi-qin, WANG Jie, GAO Jian, *et al.* (5202)
Change in Characteristics of Pollution Gas and Water-soluble Ions at Different Development Stages of Haze ..... WANG Zhen-bin, LIU An-kang, LU Wen, *et al.* (5213)
Exposure Levels, Sources, and Health Risks of Heavy Metal Components of $PM_{2.5}$ in Housewives in Rural Shanghai ..... LUO Ran-ran, DAI Hai-xia, ZHANG Yun-hui, *et al.* (5224)
Measuring the Condensable Particle Matter from a Stationary Source ..... JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, WANG Gang, *et al.* (5234)
Volatile Organic Compound Emission Characteristics of Furniture Manufacturing Enterprises and the Influence on the Atmospheric Environment ..... ZHANG Jia-ni, ZENG Chun-ling, LIU Rui-yuan, *et al.* (5240)
VOCs Emission Inventory and Impact Range Simulation of Antibiotic Enterprises ..... ZHU Tao, LÜ Yi-rong, BIAN Wen-jing, *et al.* (5250)
Effects of Vehicle Emissions on Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Pollution in Road Dust in Xinxiang ..... LI Qi-lu, WU Jin-tao, ZHANG Ying, *et al.* (5258)
Pollution Characteristics and Exposure Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Road Dust, Chengdu ..... FANG Shu-hong, ZHU He-xiang, YE Zhi-xiang, *et al.* (5265)
Characteristics of Stable Isotopes and Analysis of Water Vapor Sources of Precipitation at the Northern Slope of the Qilian Mountains ..... ZHANG Bai-juan, LI Zong-xing, WANG Yu, *et al.* (5272)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Antibiotics in Source Water of the Nanjing Reach of the Yangtze River ..... FENG Meng-juan, ZHANG Qin, SONG Ning-hui, *et al.* (5286)
Effects of Different Coagulants on Co-manganese Oxides Filter Media for Removing Ammonium and Manganese from Surface Water in Summer and Autumn ..... CHENG Li-jie, HUNAG Ting-lin, CHENG Ya, *et al.* (5294)
Disinfection By-products and the Relevant Health Risk in the Water Supply System in H City of Zhejiang Province ..... LIU Jun-ping, YU Jian-quan, LI Qing-song, *et al.* (5302)
Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter in Rivers of the Three Gorges Reservoir Area Under the Background of Urbanization ..... CHEN Zhao-yu, LI Si-yue (5309)
Characteristics of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Natural Rivers of Western Sichuan Plateau ..... LIU Yan-yang, SUN Hui, LIU Chen, *et al.* (5318)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Losses and Runoff in a Typical Purple Soil Watershed in the Three Gorges Reservoir Area ..... CAO Rui-xia, LIU Jing, DENG Kai-kai, *et al.* (5330)
Responses of Riverine Phosphorus Exports to Land Use and Hydrological Regime in the Jiulong River Watershed ..... HUANG Ya-ling, TANG Li, HUANG Jin-liang, *et al.* (5340)
Effects of Land Use Types at Different Spatial Scales on Water Quality in Poyang Lake Wetland ..... FANG Na, LIU Ling-ling, YOU Qing-hui, *et al.* (5348)
Environmental Significance of Phosphorus Fractions of Phytoplankton-and Macrophyte-Dominated Zones in Taihu Lake ..... GENG Xue, WEN Shuai-long, SUN Pei-rong, *et al.* (5358)
Spatial Distribution and Pollution Evaluation of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus in Sediments of Zhushan Bay at Taihu Lake ..... FANG Jia-qi, QI Chuang, ZHANG Xin-hou, *et al.* (5367)
Effect of Rainfall Intensity on the Content of Nitrogen and Phosphorus Components in Plateau Areas: A Case Study of the Fengyu River Watershed ..... LI Xiao-hong, LEI Qiu-liang, ZHOU Jiao-gen, *et al.* (5375)
Water Purification Effect and Saline-alkali Tolerance Improvement Mechanism of *Suaeda salsa* in the Estuary Area ..... WU Dan, SUN Ping, CHEN Guang-lin, *et al.* (5384)
Concentration-dependent Accumulation and Translocation of PFASs by Wetland Plant *Alisma orientale* ..... WANG Tuan-tuan, LI Bei-bei, WANG Sai, *et al.* (5394)
Occurrence of Denitrifying Dephosphatation in a Hybrid Constructed Wetland System and Its Stability ..... LIU Bing, ZHENG Yu-ming, LI Qing-fei, *et al.* (5401)
Comparison of the Control of Sedimentary Phosphorus Release Using Zirconium-, Lanthanum-, and Lanthanum/Zirconium-Modified Zeolites as Sediment Amendments ..... LIU Ting, ZHAO Yu-ying, LIN Jian-wei, *et al.* (5411)
Effect of Biochar Structure on Adsorption Characteristics of Ammonia Nitrogen ..... CHEN Mei, WANG Fang, ZHANG De-li, *et al.* (5421)
Effect of Dissolved Oxygen on Partial Nitrification of Suspended and Attached Growth Systems ..... WANG Si-yu, LIU Ling-jie, WANG Fen, *et al.* (5430)
Effects of Different Intermittent Aeration Strategies on the Start-up of SNAD Process ..... LI Dong, LIU Zhi-cheng, XU Gui-da, *et al.* (5438)
Operational Performance and Microbiological Characteristics of an Iron-Salt Denitrification Reactor in Co-substrate Mode ..... WANG Ru, LIU Meng-yu, LIU Bing-yin, *et al.* (5446)
Effect of Step Aeration on a Municipal Sewage Aerobic Granular Sludge System ..... LI Dong, WEI Zi-qing, LAO Hui-mei, *et al.* (5456)
Improvement of the Dewaterability of Excess Activated Sludge with Mixed Yeasts by Degrading Extracellular Polymeric Substances ..... YU Xin-yi, XIANG Jin-hao, LIU Ying, *et al.* (5465)
Influence of Land Use Change on Ecosystem Service Value Based on GEE in the Beijing-Tianjin-Hebei Region from 1998 to 2018 ..... LOU Pei-qing, FU Bo-lin, LIN Xing-chen, *et al.* (5473)
Assessment of Soil Quality in Coastal Tidal Flat Reclamation Areas Based on MDS-TOPSIS Model ..... XIE Xue-feng, PU Li-jie, ZHU Ming, *et al.* (5484)
Effect of Increasing Tidewater Inundation on Porewater Geochemistries and CO_2 and CH_4 Effluxes in the Tidal Freshwater Marshes of the Minjiang River Estuary, Southeast China ..... LI Jing, HUANG Jia-fang, LUO Min, *et al.* (5493)
Methane Emission Characteristics and Its Influencing Factors over Aquaculture Ponds ..... WANG Jiao, XIAO Wei, ZHANG Xiu-fang, *et al.* (5503)
Effect of Fertilization on Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in a Sorghum Field ..... YAN Jun-xia, ZHANG Yuan, JIAO Xiao-yan (5515)
Land Safety Zoning Method in High-Selenium and High-Cadmium Areas ..... WANG Rui, HOU Wan-ling, LI Yu-tong, *et al.* (5524)
Remediation Effects of Different Composite Materials on Cadmium-Contaminated Farmland Soil ..... CHEN Shu-lan, XU Chen-yang, GENG Zeng-chao, *et al.* (5531)
Hydrocalumite Passivation Effect and Mechanism on Heavy Metals in Different Cd-Contaminated Farmland Soils ..... WU Qiu-mei, LIU Gang, WANG Hui-feng, *et al.* (5540)
Effects of Different Land Use Types on Microbial Community Diversity in the Shizishan Mining Area ..... HUANG Jian, ZHU Xu-yan, LU Jin, *et al.* (5550)
Effects of Conversion of Forest to Arable Land on the Abundance and Structure of the *cbbL*-Harboring Bacterial Community in Albic Soil of the Hilly Region of Northeast China ..... WANG Rui, WU Xian, LI Gang, *et al.* (5561)
Thoughts on and Construction of a Risk Management and Control System for Contaminated Sites in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area ..... CHANG Chun-ying, DONG Min-gang, DENG Yi-rong, *et al.* (5570)
Visualized Quantitative Research of Soil Pollution in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area ..... ZHANG Ning, ZHANG Sheng, YANG Hai-chao, *et al.* (5581)
Characteristics and Environmental Impacts of Materials Stored in Municipal Solid Waste Landfills: A Case Study of the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area ..... MA Shi-jun, ZHOU Chuan-bin, YANG Guang, *et al.* (5593)
Heavy Metal Contamination and Migration in Correspondence of an Electroplating Site on the Hilly Lands of the Guangdong-Hong Kong-Macau Greater Bay Area, China ..... HOU Wen-juan, GONG Xing, ZHAN Ze-bo, *et al.* (5604)
Pollution Characteristics and Migration of BTEX at a Chemical Contaminated Site in the Guangdong-Hong Kong-Macau Greater Bay Area ..... DENG Yi-rong, LU Hai-jian, DONG Min-gang, *et al.* (5615)
Immobilization Impact of Goethite-Fulvic Acid Composites on Pb-Cd Contaminated Soil ..... LIU Qian-jun, LI Xiang, ZHOU Yang-mei, *et al.* (5623)
Mobilization of Heavy Metals in a Soil-Plant System and Risk Assessment in the Dabaoshan Mine Area, Guangdong Province, China ..... CHEN Jie-yi, LIU Guang-bo, CUI Jin-li, *et al.* (5629)
Calculation of the Soil Risk Control Value through a Hydrus-1D Model for Groundwater Protection ..... LIN Ting, LUO Fei, ZHU Yan, *et al.* (5640)
INDEX HUANJING KEXUE CONTENTS 2019, Vol. 40 ..... (5659)